

PCT/JP 99/06522
22.11.99

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 03 DEC 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 4月 5日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第097471号

出 願 人
Applicant(s):

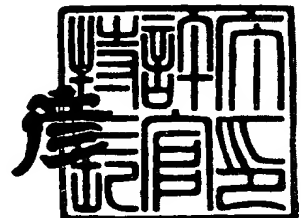
旭化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

1999年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-307371

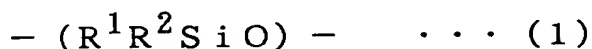
【書類名】	特許願
【整理番号】	X10-01376
【提出日】	平成11年 4月 5日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C09K 3/18
【発明の名称】	自己傾斜型光触媒組成物
【請求項の数】	5
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
【氏名】	中林 亮
【特許出願人】	
【識別番号】	000000033
【氏名又は名称】	旭化成工業株式会社
【代表者】	山本 一元
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	011187
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 自己傾斜型光触媒組成物

【特許請求の範囲】

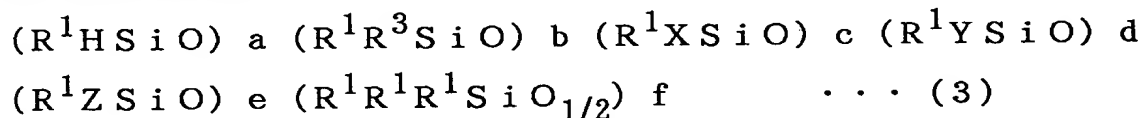
【請求項1】 数平均分散粒子径が200nm以下の光触媒部分と式(1)及び/又は式(2)で表される構造単位部分とを有する変性光触媒と、該変性光触媒より表面エネルギーが大きい化合物とを含有する光触媒組成物。



(式中、 R^1 は置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。 R^2 は水素原子または置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基を表す。)



【請求項2】 式(1)及び/又は式(2)で表される構造単位部分が、式(3)で表されるヒドロシル基含有シリコン化合物由来である請求項1に記載の光触媒組成物。



(式中、 R^1 はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。 R^3 は置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基を表す。Xは、炭素数1～30のフルオロアルキル基を含む1価の基を表す。Yは、カルボキシル基を含む1価の基、リン酸基を含む1価の基、スルホ基を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を表す。Zは、エポキシ基を含む1価の基、アクリロイル基を含む1価の基、メタアクリロイル基を含む1価の基、ヒドロキシル基を含む1価の基、アミノ基を含む1価の基、アルコキシ基、ヒドロキシル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基を表す。

aは1以上の整数であり、b、c、d、eは0又は1以上の整数である。fは0又は2である。また、 $(a+b+c+d+e) \leq 10000$ である。また、上記シリコン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。)

【請求項3】 請求項1～2のいずれかに記載の光触媒組成物から形成され

、光触媒が表面方向に異方分布した部材。

【請求項 4】 化合物が樹脂塗料であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光触媒組成物。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の光触媒組成物の塗膜を有する部材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、親水性及び／又は光触媒活性を呈することができる光触媒組成物に関する。特に部材表面に塗膜を形成するなどして固定化し、疎水性あるいは親水性及び／又は光触媒活性を発揮させることができる光触媒組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

酸化チタンに代表される光触媒は光エネルギーによって物質の分解作用や表面の親水化作用を示すことが知られている。この光触媒を環境浄化や防汚、防曇等の分野へ応用させる場合、光触媒の固定化技術が非常に重要な役割を担う。

ところで、光触媒の固定化技術の有用な手段として、基材への光触媒のコーティングが注目されており種々の提案がなされている。

【0 0 0 3】

例えば、光触媒をスパッタリング法やソル・ゲル法で基材にコーティングする方法として特開昭 6 0 - 0 4 4 0 5 3 号公報ではスパッタリング法により薄膜状の光触媒を基材に担持する方法、特開昭 6 0 - 1 1 8 2 3 6 号公報では有機チタネートを塗布した後、焼成する方法が提案されている。しかし、これらの方法は、基材上での光触媒粒子の生成、結晶化のために高温での焼成が必要であり、大面積の固定化ができにくいという欠点がある。また、光触媒粒子の生成、結晶化の過程を必要としない光触媒ソルを使用する方法として、例えば特開平 6 - 2 7 8 2 4 1 号公報では水中に解膠させた酸化チタンソルを基材にコーティングする方法が提案されている。この方法においても酸化チタンソルに穏和な条件下での成膜性がないため高温での焼成が必要であり、生成する被膜は脆く、容易に破壊されて触媒効果を失う欠点があった。すなわち、これらの方法は基材が熱に弱

い有機基材の場合は適用できなく、基材が耐熱性であっても基材との密着性が不十分であった。

【0004】

また、樹脂塗料中に光触媒を混合し、この樹脂塗料を基材にコーティングする方法も提案されている。例えば、特開平7-171408号公報、特開平9-100437号公報ではフッ素樹脂やシリコン樹脂等の難分解性物質を光触媒と混合する樹脂塗料として使用する方法が提案されている。しかし、これらの方法では光触媒の分散性が悪くて白濁し、そのうえ良好な被膜を得るためには樹脂塗料の使用量を多くする必要がある、この場合光触媒が樹脂塗料中に埋没し十分な光触媒活性を示さないという欠点がある。

【0005】

これらの欠点に対し、特開平9-314052号公報では樹脂塗料を構成する溶剤に対する光触媒粒子の濡れ性を調整し、硬化前の樹脂塗料の上に該光触媒粒子を塗布する方法が提案されている。しかし、この方法では光触媒の固定化における工程が煩雑な上、均質で透明な塗膜が得られない欠点がある。また該特許公報では、工程の簡略化を目的に、溶剤に対する濡れ性を調整した光触媒粒子を樹脂塗料中に混合し塗布することも提案されているが、溶剤に対する濡れ性の調整だけでは、ほとんどの光触媒粒子は樹脂塗料中に完全に埋没し十分な光触媒活性を示さないという欠点がある。

【0006】

すなわち、光触媒の固定化技術において未だ十分な技術は開発されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、穏和な条件で光触媒を効率よく固定化し、耐久性に優れた光触媒活性能を有する部材を形成することができる光触媒材料を提供することである。具体的には、光触媒が表面方向に異方的に分布する塗膜を与えることができる光触媒材料を提供することを課題とする。

【0008】

さらには、塗膜や部材等の形成段階において光触媒が主に自己の有する物性に

起因して、自律的に異方分布して濃度分布を構成する（自己傾斜型）光触媒材料を提供することを課題とする。

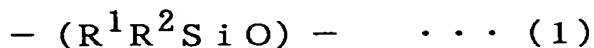
【0009】

【課題を解決するための手段】

発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち本発明の第1は、数平均分散粒子径が200nm以下の光触媒部分と式（1）及び／又は式（2）で表される構造単位部分とを有する変性光触媒と、該変性光触媒より表面エネルギーが小さい化合物とを含有する光触媒組成物である。

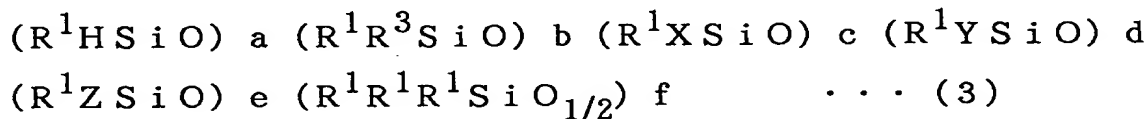
【0010】



（式中、 R^1 は置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。 R^2 は水素原子または置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基を表す。）



発明の第2は、式（1）及び／又は式（2）で表される構造単位部分が、式（3）で表されるヒドロシリル基含有シリコン化合物由来である発明の第1に記載の光触媒組成物である。



（式中、 R^1 はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。 R^3 は置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基を表す。Xは、炭素数1～30のフルオロアルキル基を含む1価の基を表す。Yは、カルボキシ基を含む1価の基、リン酸基を含む1価の基、スルホ基を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を表す。Zは、エポキシ基を含む1価の基、アクリロイル基を含む1価の基、メタアクリロイル基を含む1価の基、ヒドロキシ基を含む1価の基、アミノ基を含む1価の基、アルコキシ基、ヒドロキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基を表す。

【0011】

a は 1 以上の整数であり、b、c、d、e は 0 又は 1 以上の整数である。f は 0 又は 2 である。また、 $(a + b + c + d + e) \leq 10000$ である。また、上記シリコン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。）

発明の第 3 は、発明の第 1 ～ 2 のいずれかに記載の光触媒組成物から形成され、光触媒が表面方向に異方分布した部材である。

【0012】

発明の第 4 は、化合物が樹脂塗料であることを特徴とする発明の第 1 または 2 に記載の光触媒組成物である。

発明の第 5 は、発明の第 4 に記載の塗膜を有する部材である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における（自己傾斜型）光触媒組成物は、少なくとも特定の変性光触媒と化合物とからなり、それから形成される塗膜や構造材料等の部材が、その形成過程において光触媒が部材の内部から表面側に向かって多くなるような濃度勾配を有する構造を自律的に形成しうる。このようにして得られた部材の表面における光触媒の含有率は、光触媒の総含有量に対し 5 ～ 100 重量%、好ましくは 50 ～ 100 重量%、内部（例えば、塗膜の場合は基材との接触面、構造部材の場合は中心部）において 0 ～ 50 重量%、好ましくは 0 ～ 10 重量%であり、かつ表面と内部との含有率の比が 1.5 以上となることが好ましい。

【0013】

本発明において変性光触媒に使用できる光触媒としては、 TiO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 CdS 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 BaTiO_3 、 BaTiO_4 、 K_2NbO_3 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 SiO_2 、 MoS_2 、 InPb 、 RuO_2 、 CeO_2 等、及びこれらに Pt、Rh、Ru、Nb、Cu、Sn、Ni、Fe などの金属及び／又は金属の酸化物を添加したものが全て使用することができる。これらの光触媒の中で、 TiO_2 （酸化チタン）は無害であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれも使用できる。

【0014】

ここで、光触媒の性状が変性光触媒の自己傾斜機能の発現にとって重要な因子である。すなわち、光触媒として光触媒粉体ではなく光触媒ゾルを使用することが本発明の光触媒組成物において変性光触媒を有効に部材表面に自己傾斜させるために好ましい。

一般に微細な粒子からなる粉体は、単結晶粒子（一次粒子）が強力に凝集した二次粒子を形成するため、無駄にする表面特性が多い上、一つ一つの一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。そのため光触媒粉体を、上記式（１）で表される構造単位及び／又は式（２）で表される構造単位を有する化合物で変性した変性光触媒粉体の自己傾斜機能は小さい。

【0015】

これに対して、光触媒ゾルの場合、光触媒粒子は溶解せずに一次粒子に近い形で存在しているため表面特性を有効に利用でき、その結果、この光触媒ゾルから得られる変性光触媒ゾルの自己傾斜機能が大きなものとなる。

なお、従来、二酸化チタンなどで単に粒径として表示されている数値は、その多くは一次粒子の径であり、凝集による二次粒子径を考慮した数値ではない。

【0016】

本発明で好適に使用できる光触媒ゾルとしては、一次粒子と二次粒子との混合物の数平均分散粒子径が200nm以下のものが自己傾斜機能の発現のために望ましい。より好ましくは100nm以下1nm以上、さらに好ましくは80nm以下1nm以上、さらに好ましくは50nm以下5nm以上のものが特に好適に選択される。

【0017】

該光触媒ゾルとして酸化チタンのゾルを例にとると、例えば実質的に水を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が解膠された酸化チタンヒドロゾル等を挙げることができる。（ここで、実質的に水を分散媒とするとは、分散媒中に水が80%程度以上含有されていることを意味する。）かかるゾルの調整は公知であり、容易に製造できる。例えば、硫酸チタンや塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した含水酸化チタンを濾別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝

酸、塩酸、又はアンモニア等の作用の下に解膠させると酸化チタンヒドロゾルが得られる。また、酸化チタンヒドロゾルとしては、酸化チタン粒子を酸やアルカリの作用の下で解膠させたり、酸やアルカリを使用せず必要に応じ分散安定剤を使用し、強力なすり応力の下で水中に分散させたゾルも用い得る。なお、酸化チタンヒドロゾルはチタニアゾルとして市販されている。

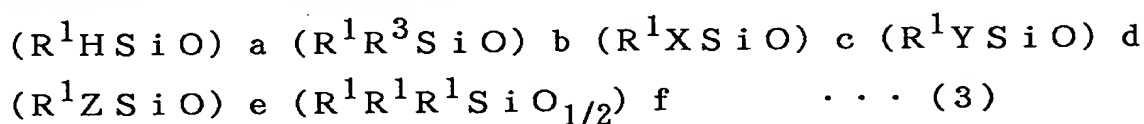
【0018】

このようなヒドロゾルの粘度（20℃）は比較的 low、例えば、2000 cps ~ 0.5 cps 程度の範囲にあればよい。好ましくは 1000 cps ~ 1 cps、さらに好ましくは 500 cps ~ 1 cps である。

本発明における変性光触媒は、上記光触媒部分と、上記式（1）及び／または式（2）で表される特定の基を有する構造単位部分を有する。すなわち、変性光触媒は、式（1）で表される構造単位と式（2）で表される構造単位のどちらか一方を有するだけでも良いし、また、両方を有しても良い。

【0019】

このような変性光触媒は、上記式（1）及び／又は（2）で表される特定の基を有する構造単位部分を有する化合物で光触媒を変性することにより得ることができる。このような化合物としては、例えば下記式（3）で表されるヒドロシリル基含有シリコン化合物を挙げることができる。



（式中、 R^1 はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が 1 ~ 30 個の炭化水素基を表す。 R^3 は置換基を有しても有さなくても良い炭素数が 1 ~ 30 個の炭化水素基を含む 1 価の基を表す。X は、炭素数 1 ~ 30 のフルオロアルキル基を含む 1 価の基を表す。Y は、カルボキシ基を含む 1 価の基、リン酸基を含む 1 価の基、スルホ基を含む 1 価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの親水性基を表す。Z は、エポキシ基を含む 1 価の基、アクリロイル基を含む 1 価の基、メタアクリロイル基を含む 1 価の基、ヒドロキシ基を含む 1 価の基、アミノ基を含む 1 価の基、アルコキシ基、ヒドロキシ基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの反応性基を表す。

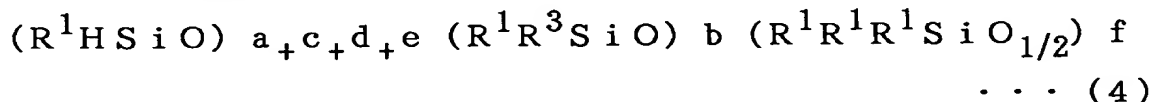
【0020】

a は 1 以上の整数であり、b、c、d、e は 0 又は 1 以上の整数である。f は 0 又は 2 である。また、 $(a + b + c + d + e) \leq 10000$ である。また、上記シリコン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。）

上記式 (3) で表される化合物において、 $e = 0$ の場合は環状シリコン化合物を表し、 $e = 2$ の場合は鎖状シリコン化合物を表わす。

【0021】

上記式 (3) で示されるヒドロシリル基含有シリコン化合物としては、例えば下記式 (4) で表されるヒドロシリル基含有化合物、及び該ヒドロシリル基含有化合物が有するヒドロシリル基に炭素-炭素不飽和結合化合物を付加させるヒドロシリル化反応により得られる化合物を挙げることができる。



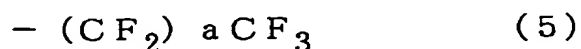
(式中、 R^1 はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が 1 ～ 30 個の炭化水素基を表す。 R^3 は置換基を有しても有さなくても良い炭素数が 1 ～ 30 個の炭化水素基を含む 1 価の基を表す。

【0022】

a は 1 以上の整数であり、b、c、d、e は 0 又は 1 以上の整数である。f は 0 又は 2 である。また、 $(a + b + c + d + e) \leq 10000$ である。また、上記シリコン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。）

上記式 (4) で表されるヒドロシリル基含有化合物に所望の官能基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、例えば上記式 (2) で表される構造単位を導入する場合は、式 (5) で表されるパーフルオロアルキル基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、(メタ) アクリル酸エステル類等を用いることができる。

【0023】



(式中、a は 0 ～ 50 の整数を表す。)

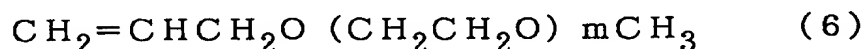
また、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が 1 ～ 30 個の炭化水素基を

含む1価の基を導入する場合に用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としてプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソブテン、5-メチル-1-ブテン、2-ヘキセン、シクロヘキセンの如きオレフィン類、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、2-エチルヘキサン酸アリル、安息香酸アリル等のアリルエステル類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリル-n-ヘキシルエーテル、アリルシクロヘキシルエーテル、アリル-2-エチルヘキシルエーテル、アリルフェニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のアリルエーテル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、クロトン酸エステル類等の他の炭素-炭素不飽和結合化合物等が挙げられる。これらのうち、1-ヘキセン、1-オクテン等の末端オレフィン類、アリルエステル類、アリルエーテル類が反応性の面で好ましい

また、親水性基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

【0024】

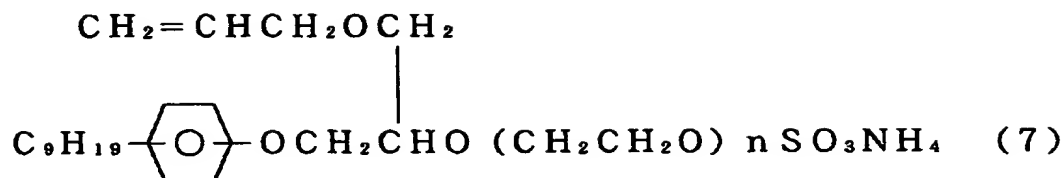
上記親水性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えば式(6)で表されるポリオキシエチレン基含有アリルエーテルや式(7)で表されるスルホ基を含む1価の基を有するアリルエーテル等を挙げることができる。



(式中、mは1~1000の整数を表す。)

【0025】

【化1】



【0026】

(式中、nは1～100の整数を表す。)

また、反応性基を導入するのに用いる炭素－炭素不飽和結合化合物としては、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、ヒドロキシル基、アミノ基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

【0027】

上記反応性基を有する炭素－炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えばアリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸アリル、ジアリルエーテル、ジアリルフタレート、(メタ)アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、エチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、アリルアミン等を挙げることができる。

【0028】

上記炭素－炭素不飽和化合物と式(4)で表されるヒドロシリル基含有化合物のヒドロシリル化反応は、好ましくは触媒の存在下、有機溶媒の存在下あるいは非存在下において0～200℃で炭素－炭素不飽和化合物と式(4)で表されるヒドロシリル基含有化合物を接触させることにより行うことができる。

ヒドロシリル化反応の触媒としては、白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、特に白金の化合物とパラジウムの化合物が好適である。白金の化合物としては、例

例えば塩化白金 (I I)、テトラクロロ白金酸 (I I)、塩化白金 (I V)、ヘキサクロロ白金酸 (I V)、ヘキサクロロ白金 (I V) アンモニウム、ヘキサクロロ白金 (I V) カリウム、水酸化白金 (I I)、二酸化白金 (I V)、ジクロロージシクロペンタジエニル白金 (I I)、白金ービニルシロキサン錯体、白金ーホスフィン錯体、白金ーオレフィン錯体や白金の単体、アルミナやシリカや活性炭に固体白金を担持させたものが挙げられる。パラジウムの化合物としては、例えば塩化パラジウム (I I)、塩化テトラアンミンパラジウム (I I) 酸アンモニウム、酸化パラジウム (I I) 等が挙げられる。

【0029】

また、ヒドロシリル化反応に使用できる有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0030】

本発明に係わる変性光触媒を得る方法としては、例えば上記ヒドロシリル基含有シリコン化合物で光触媒を変性させる方法が挙げられる。具体的には、

- (a) 光触媒をヒドロシリル基含有シリコン化合物で変性する方法、
- (b) 光触媒をヒドロシリル基含有シリコン化合物で変性させた後、必要に応じ官能基を有する炭素-炭素不飽和結合を有する化合物を未反応のヒドロシリル基とヒドロシリル化反応させる方法が挙げられる。

【0031】

上記方法のうち、(a)の方法が副反応等が少なく所望の変性光触媒を得る方法として好ましい。

光触媒の上記各種化合物による変性は、水及び／又は有機溶媒の存在、あるいは非存在下において光触媒 (A) と例えば上記ヒドロシリル基含有シリコン化

合物 (B) を固形分重量比 $(A) / (B) = 0.01 \sim 1000$ 、好ましくは $(A) / (B) = 0.1 \sim 100$ の割合で $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ にて混合することにより実施できる。この変性の操作により混合液からは水素ガスが発生する。また、例えば光触媒として酸化チタンを用いた場合、上記変性の操作により、 $\text{Ti}-\text{OH}$ 基の減少が IR スペクトルにおける $3630 \sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ の吸収の減少として観測される。これらのことより本発明のシリコーン変性光触媒は、上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物と光触媒との単なる混合物ではなく、化学結合等の何らかの相互作用をもったものであることが予測できる。

【0032】

ここで上記変性を行う場合、使用できる有機溶媒としては、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、エタノール、メタノール等の親水性有機溶媒、及びトルエン、キシレン、ヘキサン等の疎水性有機溶媒が挙げられる。

【0033】

本発明において光触媒として光触媒ヒドロゾルを使用すると水系の変性光触媒ゾルを得ることができる。この場合、光触媒ヒドロゾルに対する変性の容易性、及び得られる変性光触媒ゾルの分散安定性の面からヒドロシリル基含有シリコーン化合物として親水性基を有するもの（すなわち、式 (3) のヒドロシリル基含有シリコーン化合物において d が 1 以上の整数であるもの）の使用が好ましい。

【0034】

また、光触媒粒子と上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物との接触を補助する目的で上述した親水性有機溶媒を使用しても良い。

さらに、光触媒ヒドロゾルの上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物による変性は、脱水素縮合触媒が光触媒ヒドロゾルに固定された状態において $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ で実施するのが好ましい。この場合、あらかじめ光還元等の方法で脱水素縮合触媒を光触媒ヒドロゾルに固定し、上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物で変性しても良いし、脱水素縮合触媒及び／又はその前駆体存在下に光触媒ヒドロゾルを上記ヒドロシリル基含有シリコーン化合物で変性しても良い。このよう

な方法は、副反応等が少なく所望のシリコーン変性光触媒ゾルを得る方法として非常に好ましい

上記脱水素縮合触媒としては、例えば白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の単体及びその化合物が挙げられる。また、例えば白金を脱水素縮合触媒として固定化する場合、その前駆体としては、例えば塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(IV)カリウム、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)、ジクロロージシクロペンタジエニル白金(II)、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-オレフィン錯体等を使用することができる。

【0035】

上述の方法で得られた水系の変性光触媒ゾルは有機溶媒による溶媒置換をすることによって変性光触媒オルガノゾルとすることもできる。

水系の変性光触媒ゾルを有機溶媒で溶媒置換する方法としては、例えば、

- (1) 水系の変性光触媒ゾルに有機溶媒を添加した後、水を減圧あるいは常圧下で加熱除去する方法、
- (2) 水系の変性光触媒ゾルの水を減圧あるいは常圧下で加熱除去した後、有機溶媒を添加する方法、
- (3) 水系の変性光触媒ゾル中のシリコーン変性光触媒を有機溶媒で溶媒抽出する方法等が挙げられる。

【0036】

溶媒置換するのに使用される有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、エタノール、*n*-ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート等のグリコール誘導体類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルア

セトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジブチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン、酸類、アルカリ類等やこれらの1種以上の混合物が挙げられる。それらの中で方法(1)で溶媒置換する場合は、例えばブチルセロソルブ、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、エタノール、メタノール等の親水性有機溶媒の使用が好ましく、方法(3)で溶媒置換する場合はトルエン、キシレン、ヘキサン、酢酸ブチル等の疎水性有機溶媒の使用が好ましい。

【0037】

本発明の光触媒組成物は、上記変性光触媒に加え、該変性光触媒より表面エネルギーが大きい化合物を含むことを要する。変性光触媒の部材表面への自己傾斜機能のドライビングフォースの一は、式(1)や式(2)の構造由来の低い表面エネルギーであると考えられる。よって本発明に使用される化合物は、その表面エネルギーが変性光触媒よりも大きいものであることが必要であり、表面エネルギーが変性光触媒よりも2ダイン/cm以上大きいものが好適に選択される。

【0038】

ここで、上記表面エネルギーは例えば以下の方法で測定することができる。すなわち、上記光触媒組成物を構成する変性光触媒及び変性光触媒以外の化合物から各々塗膜あるいは部材を調整し、脱イオン水を滴下して20℃における接触角(θ)を測定し、S e l l と N e u m a n n の下記実験式(8)により、各々の表面エネルギーを求めることができる。

【0039】

【化2】

$$\cos \theta = \frac{(0.015 \gamma_s - 2) \times \text{SQR}(\gamma_s \times \gamma_l) + \gamma_l}{\gamma_l \times (0.015 \times \text{SQR}(\gamma_s \times \gamma_l) - 1)} \quad (8)$$

【0040】

(式中、 γ_l は水の表面エネルギー(72.8ダイン/cm(20℃))を表し

、 γ_s は脱イオン水の接触角を測定した塗膜あるいは部材の表面エネルギー（ダイン/cm）である。）

本発明の光触媒組成物に使用できる化合物としては、上記条件を満たす表面エネルギーを有すればよく特に制限されないが、各種単量体、合成樹脂及び天然樹脂等が挙げられ、また塗膜や部材の形成後に、乾燥、加熱、吸湿、光照射等により硬化するものも挙げることができる。

【0041】

また、本発明に用いることができる化合物としては、そのもの自体が組成物であり、その組成物のうちの光触媒に対する難分解性である成分の濃度が、塗膜や部材の表面に高くなるような傾斜構造をとることができるシリコン系樹脂やフッ素系樹脂が好ましく用いられる。

このようなシリコン系樹脂としては、例えばシリコン含有量1～80重量%のアクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ウレタン-シリコン樹脂やアルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランやそれらの加水分解生成物（ポリシロキサン）及び／又はコロイダルシリカを1～80重量%含有する樹脂等が挙げられる。これらのシリコン系樹脂は、架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

【0042】

また、上記フッ素系樹脂としては、例えばフッ素含有量1～80重量%のアクリル-フッ素樹脂、エポキシ-フッ素樹脂、ウレタン-フッ素樹脂やフルオロオレフィンと炭素-炭素不飽和化合物（ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリル化合物、（メタ）アクリル酸エステル類等）との共重合体等が挙げられる。これらのフッ素系樹脂は、架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

【0043】

また、高分子材料の形態については、ペレットであっても溶媒に溶解あるいは分散した形態であっても良く、特に制限はないが、コーティング用としての樹脂塗料の形態が最も好ましい。

該樹脂塗料の分類としては特に制限はなく、例えば油性塗料、ラッカー、溶剤系合成樹脂塗料（アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、フッ素樹

脂系、シリコーン-アクリル樹脂系、アルキド樹脂系、アミノアルキド樹脂系、ビニル樹脂系、不飽和ポリエステル樹脂系、塩化ゴム系等）、水系合成樹脂塗料（エマルジョン系、水性樹脂系等）、無溶剤合成樹脂塗料（粉体塗料等）、無機質塗料、電気絶縁塗料等を例示することができる。

【0044】

本発明における光触媒組成物は、上記変性光触媒（C）と化合物（D）の固形分重量比（C）／（D）＝0.0001～10であることが好ましい。また、（C）／（D）＝0.001～1の割合からなることがより好ましい。（C）／（D）＝0.0001～0.2という変性光触媒の含有量が非常に少ない範囲においてさえ形成される部材は十分な光触媒活性及び／又は親水性あるいは疎水性を発現することができる。

【0045】

本発明の光触媒組成物からは、その形成過程において光触媒が内部から表面側に向かって多くなるような濃度勾配を有する構造となる、光触媒が自己傾斜した塗膜または部材が得られる。

該塗膜または部材を得る方法としては、例えば光触媒組成物の形態が塗料の場合は、基材に塗布し、乾燥した後、必要に応じ熱処理等をする事により、光触媒が自己傾斜した部材を得ることができる。塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャストリング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。

【0046】

また、例えば光触媒組成物の形態がペレットの場合は、押出し成形、射出成形、プレス成形等によって光触媒が表面に自己傾斜した部材を得ることができる。

本発明の光触媒組成物から得られる光触媒が表面に自己傾斜した部材は、光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより疎水性あるいは親水性及び／又は光触媒活性を示す。

【0047】

上記光エネルギー源としては、太陽光や室内照明灯等の一般住宅環境下で得ら

れる光の他、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯等の光が利用できる。

また、本発明の光触媒組成物には、必要により通常塗料等に添加配合される成分、例えば顔料、充填剤、分散剤、光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等がそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせて配合することができる。

【0048】

本発明において、上記光触媒組成物から形成される光照射により疎水性あるいは親水性及び／又は光触媒活性を有する塗膜または部材は、抗菌、防汚、防臭、防曇等の様々な機能を発現することが可能であり、窓ガラス、鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、台所用品家庭用電気製品や大気、水等の環境浄化等の用途に使用することができる。

【0049】

【発明の実施の形態】

実施例中の部は重量部を意味する。

実施例中に用いられる各種物性の測定方法は、下記の通りである。

① 数平均分散粒子径

湿式粒度分析計（日機装（株）製 マイクロトラック UPA-9230）を使用して測定した。

② 部材の水の接触角

部材の水の接触角は、接触角計（協和界面科学（株）製 CA-X150）を使用し、20℃環境下において脱イオン水の水滴を滴下してから1分後の接触角を測定した。

③ 表面エネルギー

部材の表面エネルギーは、上記方法（②）にて部材の水の接触角（ θ ）を測定し、S e l l と N e u m a n n の下記実験式（8）により求めた。

【0050】

【化 3】

$$\cos \theta = \frac{(0.015 \gamma_s - 2) \times \text{SQR}(\gamma_s \times \gamma_l) + \gamma_l}{\gamma_l \times (0.015 \times \text{SQR}(\gamma_s \times \gamma_l) - 1)} \quad (8)$$

【0051】

(式中、 γ_l は水の表面エネルギー (72.8 ダイン/cm (20℃)) を表し、 γ_s は脱イオン水の接触角を測定した部材の表面エネルギー (ダイン/cm) である。)

④ 光触媒の傾斜構造の評価

部材における光触媒の傾斜構造の評価は、光触媒として変性酸化チタンを用い、部材の断面における Ti の分布をエネルギー分散型 X 線分光器 (日本フィリップス (株) 製 DX-4) を用いて測定することにより実施した。

⑤ 部材の光触媒活性

部材の光触媒活性は、部材にメチレンブルーの 5 重量% エタノール溶液を塗布した後、部材に紫外線強度計 (トプコン (株) 製 UVR-2 (受光部: UD-36 (310~400 nm)) で測定した紫外線強度が 1 mW/cm^2 となるように調整したブラックライト (東芝ライテック (株) 製 FL20S BLB) の光を 3 日間照射後のメチレンブルーの分解の程度で評価した。

【0052】

◎: メチレンブルーは完全に分解。

○: メチレンブルーの青色がわずかに残る。

△: メチレンブルーの青色がわずかに薄くなる。

×: メチレンブルーの分解はほとんど観測されず。

【0053】

【参考例 1】

ヒドロシシル基含有シリコン化合物 (1) の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたジオキサン 50 部にメチルヒドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー (商品名: HMS-301-100 GM、チッソ (株) 製、ヒドロシシル基 4.523 mm

0.1/g) 50部を添加し、攪拌下80℃に昇温した。これにポリオキシエチレンアリルメチルエーテル（商品名：ユニオックス MUS-8、日本油脂（株）製、重量平均分子量800（カタログ値））25部と塩化白金（IV）酸六水和物の5重量%イソプロパノール溶液0.53部をジオキサン62.5部に溶解した溶液を80℃にて約1時間かけて添加し、さらに80℃にて2時間攪拌を続けた後冷却することによりヒドロシリル基含有シリコン化合物（1）のジオキサン溶液を得た。

【0054】

得られたヒドロシリル基含有シリコン化合物（1）のジオキサン溶液2.25部にブチルセロソルブ8部を添加・混合した後、1N水酸化ナトリウム水溶液8mlを添加すると21℃において45.2mlの水素ガスが発生した。水素生成量から求めたヒドロシリル基を有するシリコン化合物（1）のジオキサン溶液におけるヒドロシリル基量は0.825mmol/g（メチルヒドロジェンシロキサン—ジメチルシロキサンコポリマー当たりに換算したヒドロシリル基量は約3.096mmol/g）であった。

【0055】

【参考例2】

ヒドロシリル基含有シリコン化合物（2）の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいたメチルエチルケトン50部にメチルヒドロジェンシロキサン—ジメチルシロキサンコポリマー（商品名：HMS-301-100GM、チッソ（株）製、ヒドロシリル基4.523mmol/g）50部を添加し、攪拌下60℃に昇温した。これにジクロロ—ジシクロペンタジエニル—白金（II）の0.25%ジオキサン溶液1.6部を添加した後、ポリオキシエチレンアリルメチルエーテル（商品名：ユニオックス MUS-8、日本油脂（株）製、重量平均分子量800（カタログ値））25部をメチルエチルケトン25部に溶解した溶液を60℃にて約30分かけて添加し、さらに60℃にて30分攪拌を続けた。これにパーフルオロオクチルエチレン10部とジクロロ—ジシクロペンタジエニル—白金（II）の0.25%ジオキサン溶液1.1部をメチルエチルケトン10部に溶解した溶液を60℃にて

約 1 時間かけて添加し、さらに 60℃ にて 8 時間攪拌を続けた後冷却することによりヒドロシリル基含有シリコン化合物 (2) のメチルエチルケトン溶液を得た。

【0056】

得られたヒドロシリル基含有シリコン化合物 (2) のメチルエチルケトン溶液 1.094 部にブチルセロソルブ 8 部を添加・混合した後、1N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると 17℃ において 25.5 ml の水素ガスが発生した。水素生成量から求めたヒドロシリル基を有するシリコン化合物 (2) のメチルエチルケトン溶液におけるヒドロシリル基量は 0.9616 mmol/g (メチルヒドロジェンシロキサン—ジメチルシロキサンコポリマーあたりに換算したヒドロシリル基量は約 3.308 mmol/g) であった。

【0057】

【参考例 3】

アクリル系コーティング剤の表面エネルギーの測定

アクリル系コーティング剤 (商品名: プラエース (武蔵塗料 (株) 製、固形分 50 重量%) をガラス板上に膜厚が 20 μ となるようにキャストした後、室温で 2 日間乾燥し、続いて 50℃ にて 3 日間加熱することにより透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。得られたコーティング膜の 20℃ における水の接触角は 84° であり、Sell-Numann の実験式から求めた上記アクリル系コーティング剤の表面エネルギーは 35.5 ダイン/cm (20℃) であった。

【0058】

【実施例 1】

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれた数平均分散粒子径 10 nm のアナターゼ型酸化チタンゾル (商品名: タイノック A-6、多木化学 (株) 製、アンモニア解膠型、TiO₂ 濃度 6 重量%、平均結晶子径 10 nm (カタログ値) のもの) 400 部に参考例 1 で合成したヒドロシリル基を有するシリコン化合物 (1) のジオキサン溶液 10.3 部を室温 30℃ にて約 30 分かけて添加し、さらに 3 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、数

平均分散粒子径 13 nm の変性酸化チタンゾルを得た。この時、ヒドロシリル基を有するシリコン化合物 (1) の反応に伴い生成した水素ガス量は 16℃ において 80 ml であった。

【0059】

得られた変性酸化チタンゾル 100 部にブチルセロソルブ 100 部を室温 (23℃) で攪拌下において約 10 分かけて添加した後、水をエバポレーターにて減圧除去し、ブチルセロソルブで固形分調整することにより固形分 5.8 重量% のブチルセロソルブを溶媒とする非常に分散性の良好な変性酸化チタンオルガノゾルを得た。得られた変性酸化チタンオルガノゾルをガラス板上に膜厚が 2 μ となるようにスプレーコーティングした後、50℃ で 1 週間乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。得られたコーティング膜の 20℃ における水の接触角は 95.6° であり、Sell-Numann の実験式から求めた上記変性酸化チタンの表面エネルギーは 26.5 ダイン/cm (20℃) であった。

【0060】

上記変性酸化チタンオルガノゾル (固形分 5.8 重量%) 20 部を、アクリル系コーティング剤 (商品名: プラエース (武蔵塗料 (株) 製、固形分 50 重量%) 100 部に室温 (23℃) で攪拌下において約 10 分かけて添加し自己傾斜型光触媒酸化チタン組成物を得た。

得られた自己傾斜型光触媒酸化チタン組成物を OHP フィルム上に膜厚が 20 μ となるようにキャストした後、室温で 2 日間乾燥し、続いて 50℃ にて 3 日間加熱することにより平滑なコーティング膜を有する OHP フィルムを得た。

【0061】

得られたコーティング膜を有する OHP フィルム断面における Ti の分布をエネルギー分散型 X 線分光器を用いて測定した結果を図 1 に示す。基材の OHP フィルムとコーティング膜との界面には酸化チタンは存在せず、コーティング膜中において酸化チタンが内部から表面側に向かって多くなるような濃度勾配を有する構造となっていることが分かる。

【0062】

また、得られたコーティング膜を有するOHPフィルムの光触媒活性は良好（○）であった。

【0063】

【実施例2】

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいった数平均分散粒子径10nmのアナターゼ型酸化チタンソル（商品名：タイノックA-6、多木化学（株）製、アンモニア解膠型、 TiO_2 濃度6重量%、平均結晶子径10nm（カタログ値）のもの）300部に参考例2で合成したヒドロシリル基を有するシリコン化合物（2）のメチルエチルケトン溶液15.5部を室温30℃にて約30分かけて添加し、さらに5時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、数平均分散粒子径19nmの変性酸化チタンソルを得た。この時、ヒドロシリル基を有するシリコン化合物（2）の反応に伴い生成した水素ガス量は16℃において140mlであった。

【0064】

得られた変性酸化チタンソル100部にブチルセロソルブ100部を室温（23℃）で攪拌下において約10分かけて添加した後、水をエバポレーターにて減圧除去し、ブチルセロソルブで固形分調整することにより固形分7.1重量%のブチルセロソルブを溶媒とする非常に分散性の良好な変性酸化チタンオルガノソルを得た。得られた変性酸化チタンオルガノソルをガラス板上に膜厚が2 μ となるようにスプレーコーティングした後、50℃で1週間乾燥し、平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。得られたコーティング膜の20℃における水の接触角は106.0°であり、Sell-Numannの実験式から求めた上記変性酸化チタンの表面エネルギーは19.2ダイン/cm（20℃）であった。

【0065】

上記変性酸化チタンオルガノソル（固形分7.1重量%）20部を、アクリル系コーティング剤（商品名：プラエース（武蔵塗料（株）製、固形分50重量%）100部に室温（23℃）で攪拌下において約10分かけて添加し自己傾斜型光触媒酸化チタン組成物を得た。

得られた自己傾斜型光触媒酸化チタン組成物をOHPフィルム上に膜厚が20 μ となるようにキャストした後、室温で2日間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより平滑なコーティング膜を有するOHPフィルムを得た。

【0066】

得られたコーティング膜を有するOHPフィルム断面におけるTiの分布をエネルギー分散型X線分光器を用いて測定した結果を図2に示す。基材のOHPフィルムとコーティング膜との界面には酸化チタンは存在せず、コーティング膜中において酸化チタンが内部から表面側に向かって多くなるような濃度勾配を有する構造となっていることが分かる。

【0067】

また、得られたコーティング膜を有するOHPフィルムの光触媒活性は良好(◎)であった。

【0068】

【比較例1】

アクリル系コーティング剤(商品名:ブラエース(武蔵塗料(株)製、固形分50重量%)をOHPフィルム上に膜厚が20 μ となるようにキャストした後、室温で2日間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより平滑なコーティング膜を有するOHPフィルムを得た。

【0069】

得られたコーティング膜を有するOHPフィルムは光触媒活性を全く示さなかった(×)。

【0070】

【比較例2】

アナターゼ型酸化チタンオルガノゾル(商品名:KS-247、テイカ(株)製、平均結晶粒子径6 nm(カタログ値)、ミセル径30~60 nm(カタログ値)、固形分15重量%のもの)をガラス板上に膜厚が0.5 μ となるようにスプレーコーティングした後、50℃で1週間乾燥し、コーティング膜を有するガラス板を得た。得られたコーティング膜の20℃における水の接触角は69.8

°であり、S e l l - N u m a n nの実験式から求めた上記変性酸化チタンの表面エネルギーは48.0ダイン/cm(20℃)であった。

【0071】

上記アナターゼ型酸化チタンオルガノゾル(商品名:KS-247 固形分15重量%)8部をアクリル系コーティング剤(商品名:プラエース(武蔵塗料(株)製、固形分50重量%)100部に室温(23℃)で攪拌下において約10分かけて添加し、OHPフィルム上に膜厚が20 μ となるようにキャストした後、室温で2日間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することによりコーティング膜を有するOHPフィルムを得た。

【0072】

得られたコーティング膜を有するOHPフィルム断面におけるTiの分布をエネルギー分散型X線分光器を用いて測定したところ、Tiの分布はランダムであり酸化チタンの傾斜構造は観察されなかった。

また、得られたコーティング膜を有するOHPフィルムの光触媒活性は不良(X \sim Δ)であった。

【0073】

【比較例3】

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にアナターゼ型酸化チタン粉体(商品名:ST-01、石原産業(株)製、平均結晶子径7nm(カタログ値)のもの)30部にトルエン120部を添加し、攪拌下50℃に昇温したが分散せずにゾルにはならなかった。これに参考例1で合成したヒドロシル基を有するシリコン化合物(1)のジオキサン溶液12.9部を50℃にて攪拌下約30分かけて添加し、さらに50℃にて3時間攪拌を続けた後冷却した。この時、ヒドロシル基を有するシリコン化合物(1)の反応に伴い生成した水素ガス量は19℃において70mlであった。得られた変性光触媒酸化チタン粉体の分散体は経時的に沈降する不安定なものであった。

【0074】

得られた変性酸化チタン粉体のトルエン分散体からトルエンを50℃にて減圧除去した後、IR錠剤成型器を用いて圧力750kg/cm²でペレットを作成

した。得られたペレットの20℃における水の接触角は93.0°であり、Se 11-Numannの実験式から求めた上記変性酸化チタンの表面エネルギーは28.4ダイン/cm(20℃)であった。

【0075】

上記変性酸化チタン粉体1.2部を、アクリル系コーティング剤(商品名:プラエース(武蔵塗料(株)製、固形分50重量%)100部に室温(23℃)で攪拌下において添加し光触媒酸化チタン組成物を得た。

得られた光触媒酸化チタン組成物をOHPフィルム上に膜厚が20μとなるようにキャストした後、室温で2日間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することによりコーティング膜を有するOHPフィルムを得た。

【0076】

得られたコーティング膜を有するOHPフィルム断面におけるTiの分布をエネルギー分散型X線分光器を用いて測定したところ、Tiの分布はランダムでありOHPフィルムに接触している酸化チタンが多く観察された。

また、得られたコーティング膜を有するOHPフィルムの光触媒活性は不良(X~Δ)であった。

【0077】

【発明の効果】

穏和な条件で光触媒を効率よく固定することができる。光触媒部分は耐久性がよい。また、光触媒が表面方向に異方的に分布するので、塗膜などの中に埋もれる光触媒量が少なくて済み、利用効率に優れる。さらに一回のコーティング等で光触媒が自律的に異方分布するので、複数回のコーティングや蒸着を行わなくとも良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】

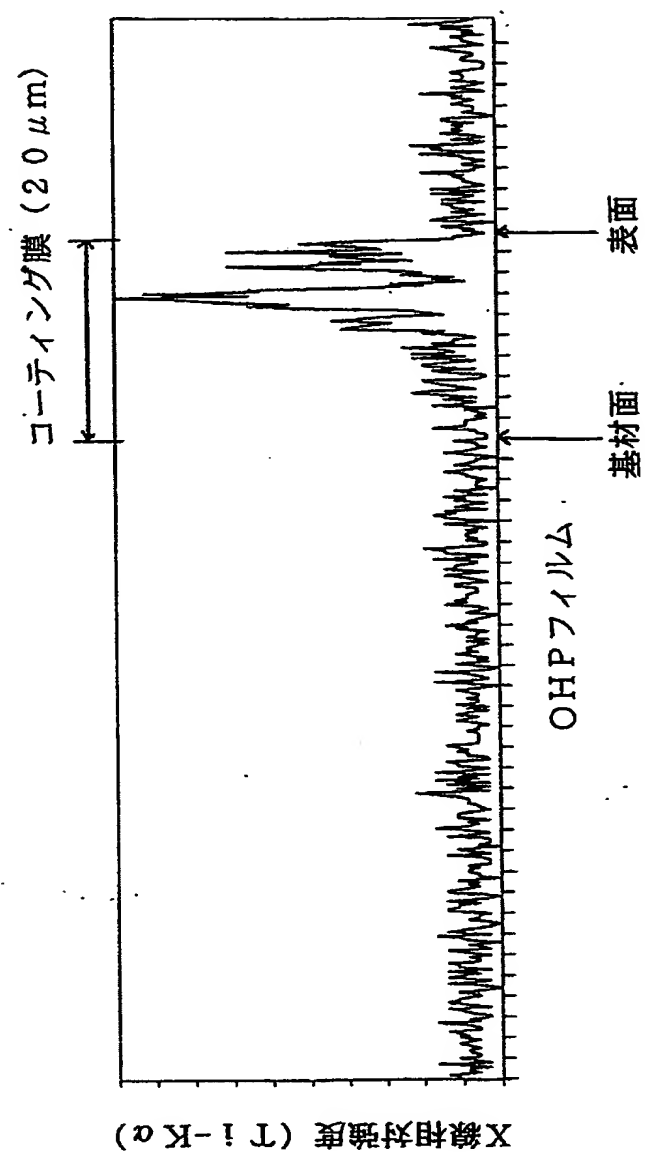
実施例1で得られたコーティング膜を有するOHPフィルムの厚み方向におけるTiの分布をエネルギー分散型X線分光器を用いて測定した結果を示す図である。

【図2】

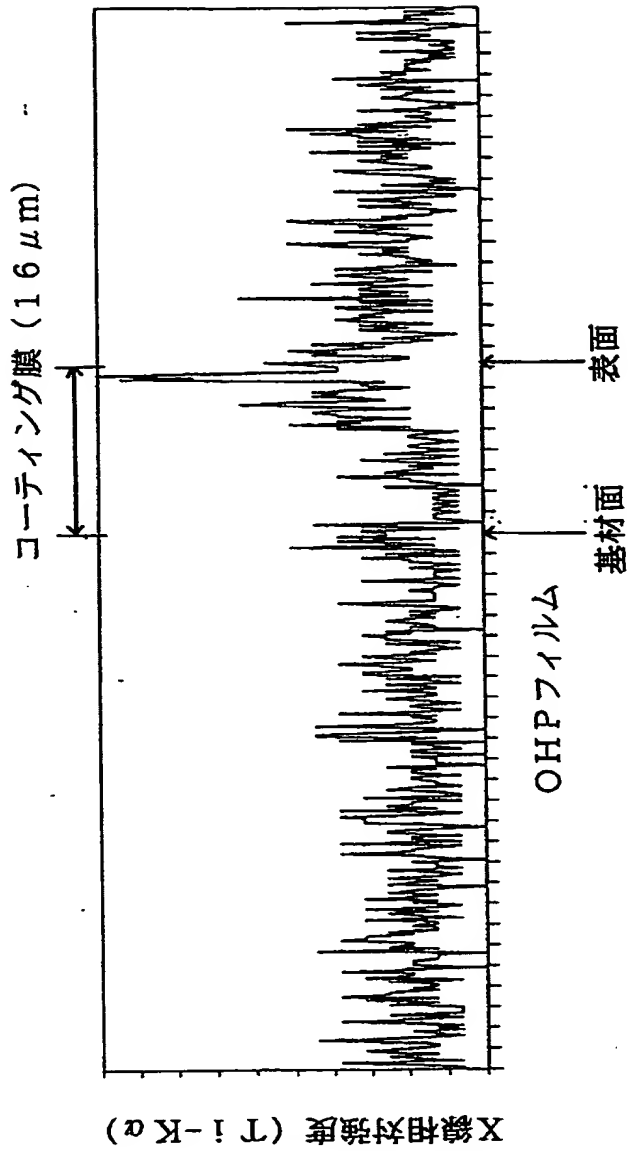
実施例 2 で得られたコーティング膜を有する OHP フィルムの厚み方向における T i の分布をエネルギー分散型 X 線分光器を用いて測定した結果を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 穏和な条件で光触媒を効率よく固定化でき、耐久性に優れ、光触媒が表面方向に異方的に分布する塗膜を与える光触媒材料を提供する。

【解決手段】 数平均分散粒子径が 2 0 0 n m 以下の光触媒部分と $-(R^1R^2SiO)-$ 及び／又は $-(CF_2)-$ で表される構造単位部分とを有する変性光触媒と、該変性光触媒より表面エネルギーが大きい化合物とを含有する光触媒組成物。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日	1990年 8月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名	旭化成工業株式会社